

Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search
Report of EP 04 77 0888.8
Your Ref.: F-705007ND (EP)

PUBLICATION NUMBER : 2001001653
PUBLICATION DATE : 09-01-01

APPLICATION DATE : 22-06-99
APPLICATION NUMBER : 11175014

APPLICANT : DAINIPPON PRINTING CO LTD;

INVENTOR : HIROI JUNICHI;

INT.CL. : B41M 5/40 B41J 31/00

TITLE : THERMAL-TRANSFER SHEET

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent printed image wrinkles due to a thermal damage of a thermal head to a primer layer between a base material sheet and a thermal-resistant lubricating layer from occurring while a transformation into a membrane of a thermal-transfer sheet is being advanced.

SOLUTION: This thermal-transfer sheet is constituted by forming a heat-transferring color material layer on one surface of a base material sheet, and forming a thermal-resistant lubricating layer on the other surface through a primer layer. In this case, the primer layer contains sulfonated polyaniline as an anti-static agent, and a resin of which the elasticity G' at 120°C is 103 Pa or higher, and of which the viscosity G'' is 104 Pa or higher, as the primer component. By this constitution, the elasticity and the viscosity of the primer resin component at a heating temperature of 120°C is set in the above mentioned range, and the viscoelasticity under a high temperature is kept high. Thus, the generation of printed image wrinkles due to the generation of a thermal damage on the primer layer at the time of a printing, can be prevented from occurring.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-1653

(P2001-1653A)

(43) 公開日 平成13年1月9日(2001.1.9)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース^{*}(参考)

B 4 1 M 5/40

B 4 1 M 5/26

C 2 C 0 6 8

B 4 1 J 31/00

B 4 1 J 31/00

C 2 H 1 1 1

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平11-175014

(22) 出願日

平成11年6月22日(1999.6.22)

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 中條 茂樹

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 原田 信行

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 100111659

弁理士 金山 聡

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱転写シート

(57) 【要約】

【課題】 熱転写シートの薄膜化が進む中で、基材シートと耐熱滑性層との間のプライマー層へのサーマルヘッドの熱ダメージからくる印画シワを防止できる熱転写シートを提供する。

【解決手段】 熱転写シートは、基材シートの一方向の面に熱転写性色材層を形成し、他方の面にはプライマー層を介して耐熱滑性層を形成した構成で、該プライマー層が帯電防止剤としてスルホン化ポリアニリン、プライマー成分として120℃における弾性G'が10³ Pa以上、粘性G''が10⁴ Pa以上の樹脂を含有する。それによって、120℃の加熱温度におけるプライマー樹脂成分の弾性及び粘性を上記の範囲にして、高温下の粘弾性を高く維持させることで、プライマー層に印画時の熱ダメージが生じて、印画シワが生じる点を防止できた。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材シートの一方の面に熱転写性色材層を形成し、他方の面にはプライマー層を介して耐熱滑性層が形成されてなる熱転写シートにおいて、該プライマー層が帯電防止剤としてスルホン化ポリアニリン、プライマー成分として120℃における弾性 G' が 10^3 Pa以上、粘性 G'' が 10^4 Pa以上の樹脂を含有することを特徴とする熱転写シート。

【請求項2】 前記のプライマー成分の樹脂が、水分散性または水溶性ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂の少なくとも一つであることを特徴とする上記の請求項1に記載する熱転写シート。

【請求項3】 前記の水分散性または水溶性ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂は、単体または共重合体であり、水分散性または水溶性イソシアネート、水分散性または水溶性メラミン硬化剤、水分散性または水溶性金属キレート化合物、水分散性または水溶性尿素樹脂系硬化剤等で硬化されることを特徴とする上記の請求項2に記載する熱転写シート。

【請求項4】 前記のプライマー層の厚みが0.02～1.5 μ mであることを特徴とする上記の請求項1～3のいずれかに記載する熱転写シート。

【請求項5】 前記の耐熱滑性層において、バインダー樹脂がスチレン-アクリロニトリル共重合体を主成分とし、滑剤にアルキルリン酸エステルの多価金属塩、粒径が異なる少なくとも2種、または同種の耐熱粒子を含有することを特徴とする上記の請求項1～4のいずれかに記載する熱転写シート。

【請求項6】 前記の滑剤のアルキルリン酸エステルの多価金属塩が炭素数12以上のアルキル基を有し、リチウムやアルカリ土類金属、又は亜鉛、アルミニウムの金属塩であることを特徴とする上記の請求項5に記載する熱転写シート。

【請求項7】 前記耐熱粒子が有機フィラー及び／または無機フィラーであり、耐熱滑性層の厚みを X とした場合、大粒子の粒径が $0.5X \sim X$ 、小粒子の粒径が大粒子の粒径の $1/2$ 以下であり、かつ大粒子／小粒子の比率が $1/4 \sim 4/1$ の重量比であることを特徴とする上記の請求項5に記載する熱転写シート。

【請求項8】 前記の耐熱滑性層の厚みが0.1～0.5 μ mであることを特徴とする上記の請求項1～7のいずれかに記載する熱転写シート。

【請求項9】 基材シートがポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートまたはそれらの混合物からなる二軸延伸ポリエステルフィルムであり、かつ相対的な厚みムラが、MD方向及びTD方向に $\pm 5\%$ 以内であることを特徴とする上記の請求項1～5のいずれかに記載する熱転写シート

【請求項10】 前記の基材シートに易接着処理が施されていることを特徴とする上記の請求項1～5のいずれ

かに記載する熱転写シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱転写シートに関し、詳しくは基材シート上にプライマー層を介して耐熱滑性層を形成し、該プライマー層に印画時の熱ダメージから生じる印画シワを防止する効果を付与した熱転写シートに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の熱転写シートは基材にポリエステルフィルムなどのプラスチックフィルムを使用し、基材の一方の面に昇華性染料とバインダー樹脂からなる色材層を設けた熱昇華型（熱拡散型）転写シートと、染料層の代わりに着色剤と熱溶融性組成物からなる色材層を設けた熱溶融型転写シートがある。これらの熱転写シートは、基材の他方の面に耐熱滑性層を設け、その耐熱滑性層側からサーマルヘッドにより加熱して、染料層の染料、または色材層を被転写体に転写させて画像を形成している。また、一般的に熱転写シートはY、e、M、g、C、yの各色材層（必要に応じてB、kの色材層、転写性保護層）を面順次に、もしくはモノカラーリボンで構成されており、印画方法については、被転写体の幅寸法の大きさのサーマルヘッドを用いたラインタイプと、被転写体の幅方向にサーマルヘッドを往復させて印字するシリアルタイプが行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】近年、熱転写プリンターは印字時間を短縮するため、印字方法も創意工夫されてきて、高速で印字する対応が可能となってきた。更には、モバイル機器用途に対応するため、プリンターの小型化、省電力化が必須となり、熱転写シートも薄膜化が要求されるようになってきた。通常、熱転写シートに用いられる耐熱滑性層の厚みは0.6～1.5 μ mが主流であるが、耐熱滑性層を0.1～0.5 μ mにすることで飛躍的な感度向上が実現する反面、従来厚みでは発生しなかった不具合が顕在化してきた。特に、熱に弱いポリエステル樹脂等のバインダーを用いて熱転写シートのプライマー層を形成した場合、耐熱滑性層が薄くなった分、プライマー層への熱的負担が大きくなり、プライマー層の熱ダメージからくる印画シワが発生してしまう。したがって、本発明の目的は、熱転写シートの薄膜化が進む中で、基材シートと耐熱滑性層との間のプライマー層へのサーマルヘッドからの熱ダメージによる印画シワを防止できる熱転写シートを提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】これらの問題を解決するために、本発明は、基材シートの一方の面に熱転写性色材層を形成し、他方の面にはプライマー層を介して耐熱滑性層が形成されてなる熱転写シートにおいて、該プライマー層に帯電防止剤としてスルホン化ポリアニリン、

プライマー成分として120℃における弾性 G' が 10^3 Pa以上、粘性 G'' が 10^4 Pa以上の樹脂を含有させた。また、前記のプライマー成分の樹脂として、水分散性または水溶性ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂の少なくとも一つであることが好ましい。また、前記の水分散性または水溶性ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂は、単体または共重合体であり、水分散性または水溶性イソシアネート、水分散性または水溶性メラミン硬化剤、水分散性または水溶性金属キレート化合物、水分散性または水溶性尿素樹脂系硬化剤等で硬化されることが望ましい。

【0005】

【作用】本発明の熱転写シートは、基材シートの一方の面に熱転写性色材層を形成し、他方の面にはプライマー層を介して耐熱滑性層を形成した構成で、該プライマー層が帯電防止剤としてスルホン化ポリアニリン、プライマー成分として120℃における弾性 G' が 10^3 Pa以上、粘性 G'' が 10^4 Pa以上の樹脂を含有する。それによって、120℃の加熱温度におけるプライマー樹脂成分の弾性及び粘性を上記の範囲にして、高温下の粘弾性を高く維持させることで、プライマー層に印画時の熱ダメージが生じて、印画シワが生じる点を防止できた。

【0006】

【発明の実施の態様】次に、発明の実施の態様をあげて本発明をさらに詳しく説明する。

(基材シート) 本発明の熱転写シートを構成する基材シートとしては、従来より公知の耐熱性や強度を有するものであれば使用可能であり、特に限定されるものではない。例えば、0.5～50 μ m、好ましくは2～10 μ m程度の厚さをもつ紙および各種加工紙、ポリエステルフィルム、1,4-ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリサルホンフィルム、アラミドフィルム、ポリカーボネートフィルム、セロハン、ポリビニルアルコールフィルム、酢酸セルロース等のセルロース誘導体、ポリスチレンフィルム、ポリ塩化ビニル、ナイロン、ポリイミド、アイオノマー等の樹脂であり、それらの中でも特に好ましいものは、ポリエチレンテレフタレートフィルム(ポリエステルフィルム)やポリエチレンナフタレートフィルムであり、また、これらの樹脂とコンデンサー紙、パラフィン紙等の紙類、不織布等との複合体であってもよい。これらの基材シートは枚葉式でも巻き取りで供給される連続シートであってもよく、用途に応じた材料を選択することができる。

【0007】本発明に用いる二軸配向ポリエステルフィルムは未延伸のポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルムを二軸延伸後、熱固定し、更に熱固定後に弛緩処

理を行うことによって製造することができる。例えば、未延伸フィルムを $T_g \sim (T_g + 60)^\circ\text{C}$ の温度で縦方向に延伸し、横方向に2～6倍率で二軸延伸し、 $(T_g + 50)^\circ\text{C} \sim (T_g + 140)^\circ\text{C}$ で1～100秒間熱固定する。延伸はIRヒーター、ロール、テンター等を用いる方法で行うことができ、縦方向と横方向を同時に延伸しても良く、又縦方向、横方向に逐次に延伸しても良い。更に弛緩処理を必要とする場合、熱固定後ロールに巻き取るまでの間に行うが、弛緩処理方法としては熱固定ゾーンの途中でテンター幅を縮め、フィルム幅方向に0～3%の弛緩処理を行う方法、フィルムの両端部を切り離し、フィルムの T_g 以上融解温度以下の温度条件下においてフィルムの供給速度に対して引取速度を減速させる方法、2つの速度の異なる搬送ロールの間においてIRヒーターで加熱する方法、加熱搬送ロール上にフィルムを搬送させ、加熱搬送ロール後の搬送ロールの速度を減速させる方法、熱固定後熱風を吹き出すノズル上にフィルムを搬送させながら、供給速度よりも引取速度を減速させる方法、あるいは製膜機で巻取った後、加熱搬送ロール上にフィルムを搬送させ、搬送ロールの速度を減速させる方法、加熱オープンやIRヒーターによる加熱ゾーンを搬送させながら加熱ゾーン後のロール速度を加熱ゾーン前のロール速度より減速する方法があり、いずれの方法を用いても良く、供給側の速度に対して引取側の速度の減速率を0.1～3.0%にして弛緩処理を行う。又、熱寸法安定性を良くするために、弛緩処理のほか熱固定ゾーンの途中でテンター幅を広げ、フィルム幅方向に緊張処理を0～3.0%施しても良い。

【0008】このようにして、製膜した該二軸配向ポリエステルフィルムの密度は1.3530～1.3600 g/cm³、更には1.3560～1.3598 g/cm³が好ましい。この範囲より小さいと結晶化度が小さくなり熱寸法安定性に劣り、この範囲より大きいと結晶化度が大きすぎて厚みむらの原因となる。本発明の熱転写シートの基材シートはポリエチレンナフタレート、ポリエチレンテレフタレートまたはそれらの混合物からなる二軸延伸ポリエステルフィルムが好ましく用いられ、そのフィルムの相対的な厚みムラは、MD方向及びTD方向に±5%以内に収められたものが、熱転写シートの薄膜化、つまり基材シートの薄膜化が進む中で、好ましく用いられる。

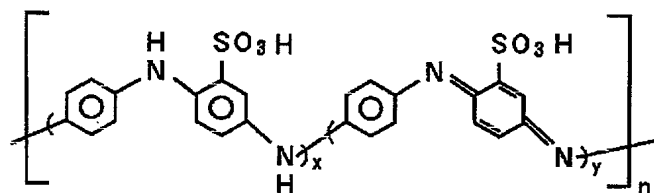
【0009】なお、最終的に熱転写シートを得る場合、基材シートと熱転写色材層との接着性を向上させるため、縦延伸後、ポリエステル系樹脂やアクリル系樹脂を各々単独、またはそれらを混合し、メラミン系架橋剤で硬化させた易接着層を塗布してもよい。ただし、易接着層のコート量は0.1 g/cm²以下が好ましく、コート量むらは縦方向、幅方向ともに±15%範囲内であることが望ましい。また、易接着層を塗布する方式に限らず、コロナ処理、プラズマ処理等で基材シートの表面処

理、つまり易接着処理を行ってもよい。

【0010】(プライマー層) 基材シートと耐熱滑性層との間に形成されるプライマー層は、帯電防止剤としてスルホン化ポリアニリンを含有し、プライマー樹脂成分として120℃における弾性 G' が 10^3 Pa以上、粘性 G'' が 10^4 Pa以上の樹脂を含有する。それによって、120℃の加熱温度におけるプライマー樹脂成分の弾性及び粘性を上記の範囲にして、高温下の粘弾性を高く維持させることで、プライマー層に印画時の熱ダメージによる印画シワが生じる点を防止する。上記のプライマー樹脂成分の120℃における弾性 G' は 10^3 Pa以上であるが、上限としては 10^6 Pa程度である。弾性 G' が 10^3 Pa未満であると、プライマー層へのサーマルヘッドからの熱ダメージによる印画シワが発生しやすく、一方、弾性 G' が高すぎると、プライマー層の塗工適性が劣り均一な塗膜が形成しにくくなる。またプライマー樹脂成分の120℃における粘性 G'' が 10^4 Pa以上であるが、その上限は 10^6 Pa程度である。粘性 G'' が 10^4 Pa未満であると、プライマー層へのサーマルヘッドからの熱ダメージによる印画シワが発生しやすく、一方、粘性 G'' が高すぎると、プライマー層の塗工適性が劣り均一な塗膜が形成しにくくなる。

【0011】プライマー層は、バインダー樹脂とスルホン化ポリアニリンを主体にして形成され、バインダー樹脂は上記範囲の粘弾性を有し、基材シートと耐熱滑性層に良好な接着性を有している。プライマー層のバインダー樹脂としては、例えばポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアクリル系樹脂、ポリビニルホルマール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリビニルブチラール系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、スチレン-アクリル共重合体系樹脂等が挙げられる。これらの中でもカルボキシル基を有する水分散性または水溶性の単体または共重合体でポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂が、基材シートや耐熱滑性層に対する密着性、スルホン化ポリアニリンの分散性等が優れているため、特に好ましく用いられる。また、プライマー層に耐熱性、塗膜性や隣接層との密着性を付与させるために、水分散性または水溶性イソシアネート、水分散性または水溶性メラミン硬化剤、水分散性または水溶性金属キレート化合物、水分散性または水溶性尿素樹脂系硬化剤等を併用して、バインダー樹脂を硬化させることが好ましく行われる。

【0012】上記のイソシアネートは、イソシアネート



(上記式において、 x 、 y 及び n は、分子量が約300

系硬化剤であり、2個以上のイソシアネート基を有する化合物のことであり、従来のポリウレタン系樹脂などに関する技術において使用されているイソシアネート化合物はいずれも使用できる。例えば、TDI (トルエンジイソシアネート)、MDI (ジフェニルメタンジイソシアネート)、NDI (1, 5-ナフレンジイソシアネート)、TODI (トリレンジイソシアネート)、HDI (ヘキサメチレンジイソシアネート)、IPDI (イソホロレンジイソシアネート)、p-フェニレンジイソシアネート、XDI (キシリレンジイソシアネート)、水添HDI、水添MDI、LDI (リレンジイソシアネート)、TMXDI (テトラメチルキシリレンジイソシアネート)、リジンエステルトリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタン、1, 3, 6-ヘキサメチレントリイソシアネート、ビスクロヘプタントリイソシアネート、TMDI (トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート)等を挙げることができるが、他にもイソシアネート基を有するものであれば使用可能であり、これらのものに限られるものではない。

【0013】以上のイソシアネートの添加量は、プライマー層を構成するバインダー樹脂100重量部に対し5～200重量部の範囲が適当である。NCO/OHの比では0.8～2.0程度の範囲が好ましい。イソシアネートの含有量が少なすぎると、架橋密度が低く、耐熱性が不十分であり、一方、イソシアネートの含有量が多すぎると、形成させる塗膜の収縮が制御できなかつたり、硬化時間が長くなつたりして好ましくない。上記のメラミン硬化剤は、メラミンとホルムアルデヒドでオキシメチル化反応、縮合反応させ、熱硬化させるものである。また、上記の金属キレート化合物は、チタン系キレート化合物、ジルコニウムキレート化合物、アルミニウム系キレート化合物等を使用することができる。さらに、尿素樹脂系硬化剤は、尿素とアルデヒドとの縮合反応させ、熱硬化させるものである。

【0014】プライマー層には、帯電防止剤としてスルホン化ポリアニリンが含有される。このスルホン化ポリアニリンは π 電子共役系構造を有する導電性高分子材料であり、種々のものが知られているが、一例として下記化学式1で表されるスルホン化ポリアニリンが挙げられる。

【化1】

～10,000になる値である。)

【0015】上記の π 電子共役系構造を有する導電性高分子材料であるスルホン化ポリアニリンの代わりに、同じ導電性高分子材料として、化学的にドーピングしたポリアセチレン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリパラフェニレンスルフィド、化学的に重合とドーピングしたポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、熱処理により生成したフェノール樹脂の熱処理物、ポリアミドの熱処理物、ペリレン酸無水物の熱処理物等を用いることもできる。上記の π 電子共役系構造を有する導電性高分子材料として、特にスルホン化ポリアニリンが有用である。

【0016】上記スルホン化ポリアニリンは水またはアルカリ水を含む溶媒中に可溶であり、分子内塩またはアルカリ塩を形成して溶解する。これらのスルホン化ポリアニリンは、例えば、日東化学工業(株)からアクアSAVE-01Zの商品名で、かつ水溶液や水と有機溶剤との混合溶媒の溶液として入手して本発明で使うことができる。これらの溶液は黄色を帯びた溶液であるが、濃度が低い場合には殆ど無色の溶液である。

【0017】本発明のプライマー層は、上記のバインダー樹脂とスルホン化ポリアニリンを主成分として形成され、形成方法としては水を含む溶媒、例えば、水と、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ノルマルプロピルアルコール等の水溶性有機溶剤との混合物にバインダー樹脂及びスルホン化ポリアニリンを溶解又は分散した塗工液を作製する。この塗工液には、塗工時における基材の濡れ性向上のために界面活性剤や、気泡を抑制するための消泡剤等の任意の添加剤を加えることができる。

【0018】プライマー層用塗工液の組成としては、バインダー樹脂が約0.5～10重量%、好ましくは0.75～2重量%、スルホン化ポリアニリンは約0.01～3重量%、好ましくは0.01～1重量%、界面活性剤が約0～2重量%、好ましくは0.2～1重量%及び残量の溶媒からなる組成が好ましい。特にスルホン化ポリアニリンが0.01～1.0 μ mの粒子として存在するように溶媒組成を選択することによって最も優れた帯電防止効果が得られる。すなわち、スルホン化ポリアニリンは水溶性であるが、水溶性有機溶剤には不溶性であり、塗工液の調整に際して水と水溶性有機溶剤との混合比を調節し、場合によっては適当な界面活性剤を併用することによって、スルホン化ポリアニリンを微細な粒子の分散状態とすることができる。液媒体としての水と有機溶剤との混合比によって、塗工液中のスルホン化ポリアニリンの粒度分布を変えることができる。

【0019】例えば、水/IPA=40/60の塗工液では、スルホン化ポリアニリンの粒子が約0.04 μ mと約5 μ mを中心とした二つの別れた粒度分布が見られるため、あまり好ましくない。それは、二つの別れた粒度分布を有するスルホン化ポリアニリンの粒子が、塗工

液中で均一に分散されにくく、特殊な塗工条件によってのみ、本発明の帯電制御層の機能を果たすことができるからである。それに対し、例えば水/IPA=47/53～60/40の塗工液では、スルホン化ポリアニリンの粒子が0.01～1.0 μ mの間に分布され、好ましく用いられる。但し、塗工液に界面活性剤を併用すると、水と有機溶剤との混合比によるスルホン化ポリアニリンの粒度分布が変化するため、界面活性剤の添加についても配合量に注意する必要がある。

【0020】プライマー層の形成は、上記塗工液を基材シート上に、例えば、グラビアコーター、ロールコーター、ワイヤーバー等の慣用の塗工方式で塗工及び乾燥して行われる。プライマー層の塗工量は、塗工液の固形分として0.02～1.5 μ m、好ましくは0.07～0.5 μ mの範囲であり、塗工量が上記範囲より少ないと、プライマー層としての性能が不十分であり、一方、塗工量が上記範囲より多くても、その厚みに比例して上記性能が向上する訳ではなく、経済的に不利であるばかりでなく、熱転写プリンターによる画像の濃度が低下するので好ましくない。

【0021】(耐熱滑性層)耐熱滑性層は、バインダー樹脂、滑剤、フィラーや必要に応じて、その他添加剤を含有する。耐熱滑性層を形成するバインダー樹脂は熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂またはその架橋体である。好ましい熱可塑性樹脂としては、公知の樹脂が使用でき、例えばポリエステル系樹脂、ポリアクリル酸エステル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、スチレンアクリレート系樹脂、ポリアクリレート系樹脂、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエーテル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂やポリビニルアルコール樹脂等のビニル系樹脂、セルロース樹脂やヒドロキシエチルセルロース樹脂、酢酸セルロース樹脂等のセルロース系樹脂、ポリビニルアセトアセタール樹脂やポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂、シリコン変性樹脂、長鎖アルキル変性樹脂等があげられ、本発明で特に好ましい樹脂は、ポリビニルアセトアセタール樹脂やポリビニルブチラール樹脂等のポリビニルアセタール系樹脂である。

【0022】また、耐熱滑性層の耐熱性や塗膜強度及び基材シートとの密着性を向上させるために、樹脂中に反応基を有する熱可塑性樹脂とポリイソシアネートとの反応硬化物や不飽和結合を有するモノマー、オリゴマーとの反応生成物を用いるのが望ましく、硬化方法は加熱したり、電離放射線の照射等手段は特に限定されない。イソシアネート硬化剤としては、従来、種々のものが知られているが、その中でも芳香族系イソシアネートのアダクト体を使用することが望ましく、タケネート(武田薬品工業株式会社製)、バーノック(大日本インキ化学工

業株式会社製)、コロネート(日本ポリウレタン工業株式会社製)、ジュラネート(旭化成工業株式会社製)、デイスモデュール(バイエル社製)などの商品名で入手し、本発明で使用する事ができる。ポリイソシアネートの添加量は、耐熱滑性層を構成するバインダー樹脂が100重量部に対して、5~200重量部の範囲が適当である。 $-NCO/-OH$ 比では0.6~2.0の範囲が好ましい。なお、ポリイソシアネートの添加量が少ないと架橋密度が低くなり、耐熱性が不十分となる。一方、ポリイソシアネートの添加量が多いと形成される塗膜の収縮を制御できず、硬化時間の長期化、未反応 $-NCO$ 基が耐熱滑性層中に残存し、大気中の水分と反応してしまうなど不具合を生じることがある。

【0023】また、上記ポリイソシアネートの代わりにあるいは併用して、耐熱滑性層に耐熱性や塗膜性および基材との密着性を付与させる目的で不飽和結合を有するモノマーやオリゴマーを併用することができる。不飽和結合を有するモノマーやオリゴマーなどを架橋剤として用いる場合、その硬化方法は電子線またはUV照射硬化のどちらでもよいが、フィラー添加量が多い場合には電子線照射による硬化が好ましい。不飽和結合を有するモノマーやオリゴマーとして、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、{(メタ)アクリレートとはアクリレートとメタアクリレートの双方を意味する。以下同じ。}、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、などの2官能単量体、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、などの3官能単量体、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、トリメトキシエトキシビニルシランや5官能以上の単量体およびこれらの単量体からなるオリゴマーやマクロマー等が挙げられる。

【0024】耐熱滑性層で使用する滑剤は、リン酸エステル系界面活性剤、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ポリエチレンワックス、モンタンワックス、脂肪酸アミド、脂肪酸エステル、長鎖脂肪酸化合物、低分子量ポリプロピレン、酸化エチレンと酸化プロピレンとのブロック共重合体、高級脂肪酸金属塩類、ポリエーテル化合物との縮合物、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、アルキルリン酸エステルの多価金属塩、長鎖アルキルスルホン酸金属塩、ソルビタン酸エステル系、高級アルコールおよび/または高級アミンとイソシアネート類との反応物等の非イオン性界面活性剤等が挙げられる。滑剤の添加量はバインダー樹脂100重量部に対して、1~100重量部であり、望ましくは2~50重量部である。

【0025】滑剤の添加量が少ない場合、サーマルヘッドに対する熱離型性が十分に得られず、印画シワやヘッドかす、スティッキングの原因となり、一方、添加量が多い場合には熱転写シートを巻取りで保存する際、対応する熱転写性色材層の染料が耐熱滑性層に移行したり、

逆に耐熱滑性層の滑剤が熱転写性色材層に移行するために、十分な熱離型性が得られず、印画シワやヘッドかす等が生じたり、印画物の色再現性にまで影響を及ぼしたりする。なお、滑剤にリン酸エステル系界面活性剤を用いる場合、特に酸性を有するものについては水酸化マグネシウムや酸化マグネシウム等の無機系中和剤やトリエタノールアミン等の有機系中和剤を併用することが望ましい。

【0026】また、耐熱滑性層に無機フィラー及び/または有機フィラーを添加することができる。フィラーは滑性および離型性に優れ、サーマルヘッド走行性が良好であり、スティッキングやシワ、破損が発生せず、サーマルヘッドの磨耗が少ない良好な耐熱滑性層を与えるのに必要十分なものであることが望ましい。そのため、適度な硬度を有するフィラーを選択する必要がある。例えば、無機フィラーとしては、タルク、カオリン、クレー、水酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、沈降性硫酸バリウム、ハイドロタルサイト、シリカ等があげられるが、好ましくはタルク、カオリン、クレー等のへきかい性を有し、適度な硬度をもつものがよい。有機フィラーとしては、アクリル樹脂フィラー、シリコン樹脂フィラー、フッ素系フィラー、ベンゾグアナミン樹脂フィラー等が挙げられる。また、無機/無機、無機/有機、有機/有機の複合微粒子でも良い。なお、これらのフィラーの平均粒径は、0.01~10 μ m、好ましくは0.1~5 μ m程度であり、上記フィラーを含有することにより塗膜表面を粗面化し、また、サーマルヘッドとの接点を少なくすることにより摩擦係数を低減し、滑性を付与することができる。さらに、塗膜表面の粗面化により巻き取り時のシワの低減など加工適性を向上させることができる。

【0027】本発明の耐熱滑性層は、特にバインダー樹脂がスチレン-アクリロニトリル共重合体を主成分とし、滑剤にアルキルリン酸エステルの多価金属塩、粒径が異なる少なくとも2種、または同種の耐熱粒子を含有することが、基材シートと耐熱滑性層との間のプライマー層へのサーマルヘッドからの熱ダメージによる印画シワを防止できる点で好ましい。前記の滑剤のアルキルリン酸エステルの多価金属塩は炭素数12以上のアルキル基を有し、リチウムやアルカリ土類金属、又は亜鉛、アルミニウムの金属塩であることが望ましい。前記の耐熱粒子が有機フィラー及び/または無機フィラーであり、耐熱滑性層の厚みをXとした場合、大粒子の粒径が0.5X~X、小粒子の粒径が大粒子の粒径の1/2以下であり、かつ大粒子/小粒子の比率が1/4~4/1の重量比にすることで、サーマルヘッドの走行性が良好で、サーマルヘッドに滓が溜まったり、サーマルヘッドが磨耗したりしない。

【0028】また、耐熱滑性層には必要に応じて各種添加物を加えることが可能であり、帯電防止性を向上させ

るためには無機／有機の導電性フィラーを添加し、接着性を向上させるためにはアミン系の触媒を添加したりすることができる。次に、耐熱滑性層を形成する方法としては、上記の材料を塗工適性に合うように選択したアセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、トルエン、キシレン等の溶剤に溶解、あるいは分散させて塗工液を作成し、この塗工液をグラビアコーター、ロールコーター、ワイヤーバーなどの慣用の塗工手段で塗布、乾燥、固化することによって形成される。その塗工量、すなわち耐熱滑性層の厚さは、固形分基準で2.0 μ m未満が良く、好ましくは0.1～0.5 μ mの厚さで十分な性能をもつ耐熱滑性層が形成できる。なお、ポリイソシアネート等の硬化剤と用いる場合、耐熱滑性層を塗布し、乾燥後は未反応のイソシアネート基がその層中に残存していることが多いので、反応を完結させるために加熱、熱成処理を施すのが好ましい。

【0029】(熱転写性色材層) 基材シートの他方の面に形成する熱転写性色材層は、昇華型の熱転写シートである場合には昇華性染料を含む層を形成し、熱溶融型の熱転写シートである場合には顔料などで着色した熱溶融性インキで層を形成する。以下、昇華型の熱転写シートを代表例として詳述するが、本発明は昇華型の熱転写シートのみに限定されるものではない。昇華型の熱転写性色材層に用いられる染料としては、従来、公知の熱転写シートに使用されている染料は、いずれも本発明に使用可能であり、特に限定されない。これらの染料としてはジアリールメタン系、トリアリールメタン系、チアゾール系、メロシアニン等のメチン系、インドアニリン系、アセトフェノンアゾメチン、ピラゾロアゾメチン、イミダゾールアゾメチン、ピリドンアゾメチン等のアゾメチン系、キサントゲン系、オキサジン系、ジシアノスチレン、トリシアノスチレンに代表されるシアノメチレン系、チアジン系、アジン系、アクリジン系、ベンゼンアゾ系、そしてピリドンアゾ、チオフェンアゾ、イソチアゾールアゾ、ピロールアゾ、ピラゾールアゾ、イミダゾールアゾ、チアジアゾールアゾ、トリアゾールアゾ、ジスアゾ等のアゾ系、スピロピラン系、インドリノスピロピラン系、フルオラン系、ローダミンラクタム系、ナフトキノ系、アントラキノ系、キノフタロン系等があげられる。具体的には次のような染料が用いられる。

【0030】C. I. (Color Index) ディスパースイエロー51, 3, 54, 79, 60, 23, 7, 141, 201, 231
C. I. ディスパースブルー24, 56, 14, 301, 334, 165, 19, 72, 87, 287, 154, 26, 354
C. I. ディスパースレッド135, 146, 59, 1, 73, 60, 167
C. I. ディスパースオレンジ149
C. I. ディスパースバイオレット4, 13, 26, 3

6, 56, 31

C. I. ソルベントイエロー56, 14, 16, 29
C. I. ソルベントブルー70, 35, 63, 36, 50, 49, 111, 105, 97, 11
C. I. ソルベントレッド135, 81, 18, 25, 19, 23, 24, 143, 146, 182
C. I. ソルベントバイオレット13
C. I. ソルベントブラック3
C. I. ソルベントグリーン3

例えばイエロー染料としてフォロンブリリアントイエローS-6GL (サンド社製、ディスパースイエロー231)、マクロレックスイエロー6G (バイエル社製、ディスパースイエロー201)、マゼンタ染料としてMS-RED-G (三井東圧化学株式会社製、ディスパースレッド60)、マクロレックスレッドバイオレットR (バイエル社製、ディスパースバイオレット26)、シアン染料はカヤセットブルー714 (日本化薬株式会社製、ソルベントブルー63)、フォロンブリリアントブルーS-R (サンド社製、ディスパースブルー354)、ワクソリンブルーAP-FW (ICI社製、ソルベントブルー36)等があげられる。

【0031】次に、上記の染料を担持するためのバインダー樹脂としては、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、酢酸セルロース、酢酸・酪酸セルロース等のセルロース樹脂、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルアセトアセタール、ポリビニルピロリドン等のビニル系樹脂、ポリ(メタ)アクリレート、ポリ(メタ)アクリルアミド等のアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂等があげられるが、これらの中ではセルロース系、ポリウレタン系、ビニル系、アクリル系およびポリエステル系の樹脂が耐熱性、染料移行性などの点で好ましく用いられる。

【0032】染料層は前記基材シートの一方の面に、これらの染料及びバインダー樹脂、必要に応じて添加剤(例えば、離型剤など)やフィラー等を加えて、トルエン、メチルエチルケトン、エタノール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノン、DMF等の適当な有機溶剤に溶解したり、あるいは有機溶剤や水等に分散させて、例えば、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、リバースロールコーティング印刷法等の手段により塗工および乾燥して塗膜を形成することができる。このようにして形成する染料層は、0.2～5.0 μ m好ましくは0.4～2.0 μ m程度の厚さであり、また染料層中の昇華性染料は、染料層の重量の5～90重量%好ましくは10～70重量%の量で存在するのがよい。希望する熱転写性色材層の画像がモノカラーである場合は、前記染料の中から1種を選んで形成し、またフルカラー画像である場合には適当なイエロー、マゼンタ、およびシア

ン（必要に応じて、ブラックも追加する）を選んで形成する。

【0033】以上の如き熱転写シートを用いて画像を形成するために使用する被転写材は熱溶融型の熱転写シートの場合、被転写材は特に限定されず、普通紙やプラスチックフィルムであってもよい。昇華型の熱転写シートの場合、その記録面が前記の染料に対して染料受容性を有するものであればいかなるものでもよく、また、染料受容性を有しない紙、金属、ガラス、合成樹脂である場合には少なくともその一方の面に染料受容層を形成しておけばよい。上記の熱転写シートおよび上記の被転写材を使用して熱転写を行う際に使用するプリンターとしては、公知の熱転写プリンターがそのまま使用可能であり、特に限定されない。

【0034】

プライマー層用組成液A

スルホン化ポリアニリン（日東化学工業（株）製）	0.25部
ポリエステル樹脂エマルジョン （KZA5034、ユニチカ（株）製）	4.75部
水	44.8部
イソプロピルアルコール	50.0部

【0036】

耐熱滑性層用組成液A

スチレン-アクリロニトリル共重合体 （セビアンAD、ダイセル化学工業（株）製）	6部
線状飽和ポリエステル樹脂 （エリエーテルUE3200、ユニチカ（株）製）	0.3部
ステアリルリン酸亜鉛（LBT1830、境化学（株）製）	3.0部
尿素樹脂架橋粉末	3.0部
（有機フィラー；粒径0.14 μ m、日本化成（株）製）	
メラミン樹脂架橋粉末	1.5部
（無機フィラー；エポスターS、粒径0.30 μ m、日本触媒化学（株）製）	
溶剤（メチルエチルケトン/トルエン、重量比1/1）	86.0部

【0037】

熱転写性色材層用インキA

C. I. ソルベントブルー22	5.5部
ポリビニルアセトアセタール樹脂 （エスレックKS-5、積水化学工業（株）製）	3.0部
メチルエチルケトン	22.5部
トルエン	68.2部

【0038】（実施例2）実施例1のプライマー層用組成液Aに代えて、下記のプライマー層用組成液Bを用い

プライマー層用組成液B

スルホン化ポリアニリン（日東化学工業（株）製）	0.25部
ポリエステル樹脂エマルジョン （PE40、フタバファインケミカル（株）製）	4.75部
水	44.8部
イソプロピルアルコール	50.0部

【0039】（実施例3）実施例1のプライマー層用組成液Aに代えて、下記のプライマー層用組成液Cを用い

【実施例】実施例および比較例をあげて、本発明をさらに具体的に説明する。なお、文中に記す、部または%は特に断りのない限り重量基準である。

（実施例1）基材として4.0 μ mのPEN（ポリエチレンナフタレート）フィルムに下記のプライマー層用組成液Aを乾燥時0.1g/m²の塗布量になるように塗布及び乾燥し、その上に下記の耐熱滑性層用組成液Aを乾燥時0.3g/m²の塗布量になるように塗布及び乾燥し、耐熱滑性層を形成した。その裏面には下記の熱転写性色材層用インキAを乾燥時約0.8g/m²の塗布量になるように塗布および乾燥して熱転写性色材層を形成することにより、実施例1の熱転写シートを作製した。

【0035】

た以外は、実施例1と同様にして実施例2の熱転写シートを作製した。

た以外は、実施例1と同様にして実施例3の熱転写シートを作製した。

プライマー層用組成液C

スルホン化ポリアニリン(日東化学工業(株)製)	0.25部
ポリエステル樹脂エマルジョン (KZA5034、ユニチカ(株)製)	4.75部
水性アクリル樹脂 (ウォーターゾール S-744-OH、大日本インキ化学(株)製)	0.50部
メラミン型硬化剤 (ウォーターゾール S695、大日本インキ化学(株)製)	0.10部
水	44.8部
イソプロピルアルコール	50.0部

【0040】(実施例4) 実施例1のプライマー層用組成液Aに代えて、下記のプライマー層用組成液Dを用いた以外は、実施例1と同様にして実施例4の熱転写シートを作製した。

プライマー層用組成液D

スルホン化ポリアニリン(日東化学工業(株)製)	0.25部
アクリル変成ポリエステル水分散体 (TAD3000、東洋紡績(株)製)	4.75部
水	44.8部
イソプロピルアルコール	50.0部

【0041】(実施例5) 実施例1のプライマー層用組成液Aに代えて、下記のプライマー層用組成液Eを用いた以外は、実施例1と同様にして実施例5の熱転写シートを作製した。

プライマー層用組成液E

スルホン化ポリアニリン(日東化学工業(株)製)	0.25部
ウレタン変成ポリエステルエマルジョン (KZA5034、ユニチカ(株)製)	4.75部
ブロックイソシアネート (デュラネート WB40-100、旭化成工業(株)製)	0.80部
水	44.8部
イソプロピルアルコール	50.0部

【0042】(実施例6) 実施例1の耐熱滑性層用組成液Aに代えて、下記の耐熱滑性層用組成液Bを用いた以外は、実施例1と同様にして実施例6の熱転写シートを作製した。

耐熱滑性層用組成液B

スチレン-アクリロニトリル共重合体 (セビアンLD、ダイセル化学工業(株)製)	6部
線状飽和ポリエステル樹脂 (バイロン200、東洋紡績(株)製)	0.3部
ステアリルリン酸アルミニウム(SA1000、境化学(株)製)	4.5部
ポリエチレンワックス(マークFEE113、アデカアーガス製)	1.0部
フルオロカーボン (モールドヴィッツF57、アクセルプラスチック製)	1.5部
溶剤(メチルエチルケトン/トルエン、重量比1/1)	87.0部

【0043】(実施例7) 実施例1の耐熱滑性層用組成液Aに代えて、下記の耐熱滑性層用組成液Cを用いた以外は、実施例1と同様にして実施例7の熱転写シートを作製した。

耐熱滑性層用組成液C

スチレン-アクリロニトリル共重合体 (セビアンNA、ダイセル化学工業(株)製)	6部
非晶質線状飽和ポリエステル樹脂 (ポリエスターTP220、日本合成化学(株)製)	0.2部
ステアリルリン酸カルシウム(SC100、境化学(株)製)	4.5部
メラミン樹脂架橋粉末 (無機フィラー; エポスターS、粒径0.30 μ m、アデカアーガス製)	1.5部

アクリル樹脂架橋粉末

3.0部

(有機フィラー; GL300、粒径0.10 μ m、綜研化学(株)製)

溶剤(メチルエチルケトン/トルエン、重量比1/1)

85.0部

【0044】(比較例1)実施例1のプライマー層用組成液Aに代えて、下記のプライマー層用組成液Fを用い

た以外は、実施例1と同様にして比較例1の熱転写シートを作製した。

プライマー層用組成液F

スルホン化ポリアニリン(日東化学工業(株)製)

0.25部

水性ポリエステル樹脂

4.75部

(ポリエステル WR-961、日本合成化学工業株式会社製)

水

44.8部

イソプロピルアルコール

50.0部

【0045】(比較例2)比較例1の使用基材シート厚さ4.0 μ mのPENフィルムに代えて、厚さ4.5 μ mのPET(ポリエチレンテレフタレート)フィルムを用いた以外は、比較例1と同様にして比較例2の熱転写シートを作製した。

プラテンロールとの間にはさみ、走行させながら印画(サーマルヘッドに通電)したときの熱転写シートのシワの有無を目視にて調べた。

評価基準は以下の通りである。

○:熱転写シートにシワがない。

×:熱転写シートにシワが認められる。

【0046】(評価方法)粘弾性特性

Rheometrics社製粘弾性測定器RHIOSを使用して、測定径が15mmのディスポーザブル平行プレートにサンプルをはさみ、測定温度域30~150℃、昇温速度2.0℃/min、Frequency 1Hz、Strain0.1%の条件下で粘弾性を測定した。120℃における弾性G'(Pa)、粘性G''(Pa)の値を評価結果に示す。

【0048】さらに、上記の印画条件で印画後の耐熱滑性層側の表面を評価し、熱によってプライマー層が擦れ取られていないか、どうかを目視にて調べた。評価基準は以下の通りである。

○:プライマー層が擦れ取られていない。

×:プライマー層が擦れ取られている。

【0047】サーマルヘッド走行性

上記の熱転写シートの熱転写色材層と従来より使用されている受像シートの受像面とを重ね、サーマルヘッドと

【0049】(評価結果)上記の実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

【0050】

【表1】

	弾性G' (Pa)	粘性G'' (Pa)	サーマルヘッド走行性	
			プライマー層 の熱負け	印画シワ
実施例1	8×10^3	4×10^4	○	○
実施例2	7×10^4	9×10^4	○	○
実施例3	1×10^4	5×10^4	○	○
実施例4	3×10^3	2×10^4	○	○
実施例5	9×10^3	4×10^4	○	○
実施例6	8×10^3	4×10^4	○	○
実施例7	8×10^3	4×10^4	○	○
比較例1	5×10	3×10^2	×	○
比較例2	5×10	3×10^2	×	×

【0051】

【発明の効果】以上のように、本発明の熱転写シート

は、基材シート的一方の面に熱転写性色材層を形成し、他方の面にはプライマー層を介して耐熱滑性層を形成し

た構成で、該プライマー層が帯電防止剤としてスルホン化ポリアニリン、プライマー成分として120℃における弾性 G' が 10^3 Pa以上、粘性 G'' が 10^4 Pa以上の樹脂を含有することによって、120℃の加熱温度におけるプライマー樹脂成分の弾性及び粘性を上記の範囲にして、高温下の粘弾性を高く維持させることで、プライマー層に印画時の熱ダメージが生じて、印画シワが生じる点を防止できた。

【0052】また、印刷時に、後加熱無しで耐熱滑性層を形成できるので、耐熱滑性層から染料印刷まで、1工

程で製造することができる。プライマー層に耐熱性を付与させることができたので、耐熱滑性層を薄くしても熱負け（サーマルヘッドによる擦れで層が取られること）のしない熱転写シートが得られる。従来のポリエチレンテレフタレートフィルムより熱特性の良好なポリエチレンナフタレートフィルムを使用して、基材シートの厚さを薄くして、プライマー層と耐熱滑性層を形成し、熱転写シート全体の薄膜化が可能となる。以上より、従来の熱転写シートよりも薄い熱転写シートが得られるため、従来よりも低エネルギーで濃度の高い画像が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 広井 順一
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内

Fターム(参考) 2C068 AA06 AA08 BB08 BB22
2H111 AA33 BA08 BA35 BA38 BA53